

Tomasz Kozielec, Joanna Karbowska-Berent

Zakład Konserwacji Papieru i Skóry

Wykrywanie kleju żywicznego w papierowych podłożach zabytkowych fotografii oraz ich oprawach

Wprowadzenie

W 1807 roku Moritz Friedrich Illig opublikował broszurę zawierającą opis nowego, wynalezione go przez siebie sposobu zaklejania papieru, nad którym pracował przez kilka lat. Polegał on na dodaniu odpowiednio przetworzonej żywicy, otrzymanej z drzew iglastych, do masy papierniczej¹. Ze zmieszanej masy z klejem żywicznym (wraz z innymi jeszcze dodatkami) formowano papier metodą ręczną lub na maszynie papierniczej. Papiery, które zaklejano tym sposobem, nazywano papierami „zaklejonymi w masie”. Technologia Illiga była wielokrotnie modyfikowana i rozwijana w ciągu kolejnych dziesięcioleci. Jej rozwój zbiegł się z upowszechnianiem maszyn papierniczych (pierwszą zbudowano w 1799 roku), które stopniowo pojawiały się w sprzedaży w od pierwszego dziesięciolecia XIX wieku i zaczęły wypierać warsztaty papiernicze, w których czerpano papier ręcznie. Procedura zaklejania papieru „w masie” obejmowała zmydlenie żywicy (węglanem sodu lub potasu), a następnie dodanie jej do masy papierniczej wraz z bardzo ważnym dodatkiem, jakim był alun glinowo-potasowy lub siarczan glinu.

¹ *Handbook of Paper and Board*, red. E. Holik, Weinheim 2006, s. 11, 476.

Kalafonia jest mieszaniną kwasów żywicznych, jej zmydlenie powodowało przemianę kwasów żywicznych w żywiczany sodu. Reakcję tę można przedstawić na przykładzie kwasu abietynowego: $C_{19}H_{29}COOH + NaOH = C_{19}H_{29}COONa + H_2O$. W papiernictwie stosowano kleje żywiczne o różnym stopniu zmydlenia. Klej żywiczny wprowadzony do masy papierniczej składał się z żywczanu sodu oraz rozproszonych drobinek wolnej żywicy. W obecności wodnej zawiesiny włókien żywiczany ulegał hydrolizie, tworząc wodorotlenek sodu oraz bardzo silnie rozproszoną żywicę kolodionową. Klej żywiczny nie mógł osadzić się na włóknach celulozowych w wyniku wzajemnego odpychania się żywicy i włókien ze względu na ich ujemne ładunki. W celu osadzenia żywicy na włóknach celulozowych dodawano koagulantów. Rolę tę spełniał dodatek odpowiedniej soli – siarczany glinowo-potasowy, siarczany glinu (ewentualnie inne). W reakcji z cząsteczkami żywicy powstawał żywiczany glinu. Reakcję przyłączenia jonów Al^{3+} można przedstawić na przykładzie abietynianu sodu: $6C_{19}H_{29}COONa + Al_2(SO_4)_3 = 2(C_{19}H_{29}COO)_3Al + Na_2SO_4$. Rola soli glinu polegała na wytrącaniu żywczanu glinowego oraz osadzeniu go wraz z wolną żywicą i koloidową żywicą na powierzchni włókien celulozowych. Ważną funkcję w mechanizmie zaklejania odgrywał również wodorotlenek glinu, powstający w wyniku hydrolizy siarczany w wodzie. Dodatek kleju żywicznego do masy papierniczej był początkiem procesu zaklejania. Zaklejanie kończyło się dopiero na maszynie papierniczej w części suszącej, gdzie wstęga papieru miała kontakt z gorącymi cylindrami suszącymi. Dochodziło tutaj do tworzenia się spieku osadu klejowego na włóknach i hydrofobizacji wytworu². Przykładowe proporcje pulpy ze substancjami zaklejającymi podał Alexander Watt: na 100 cz. suchej pulpy dodawano 10–2 cz. żywicy, 20–30 cz. skrobi (pełniła ona w tym przypadku rolę stabilizatora dla cząsteczek żywicy), 10–12 cz. alunu³. Papiernicy rozróżniają wytwory papiernicze „zaklejone”, tj. wytworzone z użyciem 2–4% kalafonii w stosunku do b.s. włókien, oraz częściowo zaklejone, tj. wytworzone z użyciem 0,5–1,5% kalafonii⁴.

² K. Przybysz, *Technologia celulozy i papieru*. Cz. 2. *Technologia papieru*, Warszawa 1997, s. 110–112.

³ A. Watt, *The Art of Paper-Making*, New York–London 1907, s. 119.

⁴ E. Szwarczajtajn, *Przygotowanie masy papierniczej*, Warszawa 1991, [cyt. za:] S. Jakucewicz, *Wstęp do papiernictwa*, Warszawa 2014, s. 111.

Zaklejanie papieru klejem żywicznym wg wynalazku Illiga stopniowo wypierało dawną technologię zaklejania papieru – praktykowaną przez europejskich papierników od wielu wieków. Było nią powierzchniowe zaklejanie czerpanych arkuszy papierów klejem żelatynowym sposobem ręcznym⁵. Ale w XIX wieku nie zaprzestano stosowania żelatyny do zaklejania powierzchniowego. Opracowano sposoby zaklejania powierzchniowego produkowanej na maszynie wstęgi papieru⁶. Podstawowe znaczenie w papiernictwie znalazł jednak klej żywiczny. Zadecydowała o tym m.in. taniość surowców oraz praktyczny sposób jego przygotowania oraz użycia. Klej żywiczny nie był podatny na atak drobnoustrojów, tak jak klej zwierzęcy. Stosowano go powszechnie do zaklejania papierów drukowych, papierów do pisania, papierów ozdobnych etc. Znalazł on także zastosowanie do zaklejania papierów fotograficznych i ozdobnych. W introligatorstwie przy wykonywaniu opraw dla fotografii stosowano szeroki asortyment wytworów papierniczych. Przykłady można odnaleźć m.in. w publikacji autorstwa E. Dave⁷ czy też w jednej z francuskich prac monograficznych⁸. Ponieważ papiery introligatorskie były często przyklejane na kłajster skrobiowy (klej przygotowywany z wody i mąki różnych zbóż), pożądaną ich właściwością było stabilne zachowanie wymiarów pod wpływem wody oraz nieznaczna przesiąkliwość. Stabilność wymiarów i zmniejszoną przesiąkliwość zapewniały wytwory papiernicze przeklejone klejem kałafoniowym. Zależało to oczywiście od stopnia ich przeklejenia.

Cechy te były pożądane również w przypadku papierów fotograficznych. Stabilność wymiarowa i zmniejszona penetracja dla cieczy była ważna ze względu na ograniczenie wsiąkania w strukturę papieru spoiw fotograficznych oraz ze względu na wielokrotnie poddawane fotografii obróbce

⁵ J. Dąbrowski, *The Genuinely European Technique of Making Paper by Hand Developed in Fabriano: an Interpretation Through the Mirror of Paper Technology*, [w:] *The Use of Techniques and Work by Papermakers from Fabriano in Italy and Europe. Congress Book of the European Paper Days*, red. G. Castagnari, Fabriano 2007, s. 429 i n.

⁶ G. Olmer, *Du papier mécanique et de ses apprêts dans les diverses impressions*, Paris 1882, s. 31 i n.

⁷ E. A. Dawe, *Paper and its Uses*, London 1919, s. 54, 119.

⁸ *Monographies industrielles aperçu économique, technologique et commercial. XIV. – Industrielle du papier. Fabrication et mise en oeuvre du papier et du carton*, Bruxelles 1906, s. 182, 187.

chemicznej w roztworach wodnych. Odbitki fotograficzne utrwalano w roztworach wodnych, tonowano, długotrwale płukano etc.

Kleje, którymi przeklejano papiery, nie pozostawały bez wpływu na wygląd wytworu papierniczego, a także na trwałość obrazu fotograficznego oraz papierowego podłoża. Papiery fotograficzne zawsze były wytworami bezdrzewnymi – tj. nie miały w swoim składzie ścieru drzewnego. Przeciwnieństwem były tzw. papiery drzewne, tj. zawierające w składzie ścier drzewny. Ścier otrzymywano z drewna metodami mechanicznymi – poprzez ścieranie i odpowiednie frakcjonowanie zawiesiny włókien w wodzie⁹. Wytwory papiernicze stosowane na oprawy mogły być wytworami bezdrzewnymi (co było najbardziej pożądaną cechą ze względu na trwałość) lub mogły być wytworami drzewnymi. Informacje te są bardzo ważne w kontekście omawianego tematu, ponieważ skuteczność identyfikacji kleju żywicznego zależy m.in. od składu włóknistego wytworu papierniczego.

W badaniach papierów fotograficznych istotna jest również obecność substancji po obróbce chemicznej. Mogą one fałszować wyniki badań. Kwestie te zostaną omówione w dalszej części artykułu. Zostanie dokonany również krótki przegląd metod identyfikacji klejów kalafoniowych. Poznanie rodzaju przeklejenia papieru jest ważne dla konserwatorów, ponieważ umożliwia określenie przyczyny niszczenia fotografii (np. zmian optycznych, kwaśnego pH) oraz daje możliwość przewidzenia stabilności wymiarowej papierowego podłoża podczas ewentualnych zabiegów konserwatorskich z użyciem wody.

Przegląd metod wykrywania kleju kalafoniowego w wytworach papierniczych

K. Modrzejewski (i inni) wymienili cztery niszczące metody identyfikacji kleju żywicznego w wytworach papierniczych: 1) reakcja barwna Libermana-Storcha (z kwasem siarkowym i bezwodnikiem kwasu octowego, fot. 1);

⁹ C. Hofmann, *A Practical Treatise on the Manufacture of Paper in All its Branches*, Philadelphia 1873, s. 306–309.

2) reakcja barwna Raspaila (z cukrem i kwasem siarkowym, fot. 2); 3) powstawanie białego zmętnienia ekstraktu alkoholowego próbki papieru; oraz 4) powstawanie w papierze pierścienia z żółtym zabarwieniem widocznego w przezroczu¹⁰. Ze względu na dużą masę próbek metody 1–3 nie mogą być zastosowane do badań papierów zabytkowych. Czwarta metoda, polegająca na naniesieniu kropli alkoholu i obserwacji wyglądu papieru w przezroczu, nie może być użyta do zabytkowych fotografii ze względu na niebezpieczeństwo powstania zacieku. Metody te zostały docelowo opracowane dla potrzeb badań przemysłu celulozowo-papierniczego, dlatego nie mogą być użyte dla celów konserwatorskich ze względu na niszczący charakter. Natomiast dwie często używane w papiernictwie oraz badaniach konserwatorskich reakcje: Libermann-Storcha oraz Raspaila, w wersji zminimalizowanej mogą być wykorzystane do badań niewielkich próbek pobranych z zabytkowych papierów. Mają one jednak pewne ograniczenia w efektywności wykrywania kleju żywicznego. W reakcji Libermann-Storcha z żywicami tworzy się zabarwienie fioletowe, różowo-fioletowe lub podobne. Istotnym jej ograniczeniem jest brak powstawania zabarwienia, jeśli papier przebywał dłuższy czas na świetle¹¹. Dawne fotografie, często w formie oprawionej, mogły być przedmiotami wielokrotnie i długotrwale ekspozycjonowanymi na oddziaływanie światła. Negatywne skutki ekspozycji oraz rozwój dziedziny konserwacji, opieki nad zbiorami – spowodowały, że zaczęto chronić zbiory przed wpływem tego bardzo niszczącego czynnika. Pobierając próbki do badań fotografii, nie zawsze jednak jesteśmy w stanie ocenić, czy na spłowiałą odbitkę oddziaływał ten niszczący czynnik.

Reakcja Raspaila także ma ograniczenia. Podczas jej wykonywania w reakcji z żywicą powstaje kolor czerwono-malinowy. Ograniczeniem tej reakcji jest obecność w papierach ścieru drzewnego oraz białek, w obecności których reakcja nie wychodzi¹². Kwas siarkowy powoduje ciemnobrązowe zabarwienie próbki, w której znajduje się lignina. Ponadto zawarta w ścierze żywica fałszuje wynik reakcji na obecność kleju. Dlatego też nie zaleca się testu Raspa-

¹⁰ K. Modrzejewski, J. Olszewski, J. Rutkowski, *Metody badań w przemyśle celulozowo-papierniczym*, Łódź 1985, s. 394.

¹¹ K. Modrzejewski, op. cit.

¹² Ibidem.

ila do badania papierów drzewnych. Problemem jest także obecność białek w papierach. Białka są często obecne w papierowych podłożach fotograficznych. Pochodzą z przeklejenia papieru lub użycia spoiw fotograficznych.

Brak obecności ścieru drzewnego w papierowych podłożach fotograficznych nie powoduje ograniczeń w użyciu reakcji Raspaila. Przeciwnie, w papierach stosowanych na oprawy można spodziewać się obecności ligniny.

Zabytkowe oprawy fotograficzne to dzieła introligatorskie często o warstwowej budowie. Szczegółowy opis wykonania *passe-partout* do fotografii można odnaleźć m.in. w encyklopedii Cassella¹³. Tektury (wytwarzane często z surowców gorszej jakości) oklejane były nawet kilkoma warstwami papierów ozdobnych. Skład włóknisty oklein papierowych mógł być bardzo różny. Do wyrobu ekskluzywnych i droższych opraw używano wytworów papierniczych wysokiego gatunku. Wytwory tego rodzaju nie powinny być zawierać ścieru drzewnego, który powodował z czasem żółknięcie wytworu papierniczego, a tym samym niezadowolenie klienta. W przypadku gorszych jakościowo, tanich opraw obecność ścieru w papierach jest bardziej prawdopodobna. Ścier drzewny był najgorszym rodzajem masy włóknistej, jaką stosowano powszechnie w papiernictwie. Masa ta zawiera duże ilości ligniny oraz żywic. Najczęściej używany był ścier drzewny otrzymywany z pni drewna iglastego.

I. H. Isenberg zaproponował dwie metody wykrywania kleju kalafoniowego w wytworach papierniczych. Pierwszą jest często opisywana w literaturze reakcja Raspaila. Autor podał trzy różne warianty jej przeprowadzenia. Drugą zalecaną przez tegoż badacza metodą wykrywania kleju jest reakcja z nadmanganianem potasu. Reakcja ta jest rzadko opisywana w literaturze, dlatego poniżej przedstawiono sposób jej wykonania. Pobraną próbkę papieru rozwłókni się w wodzie i dodaje niewielką ilość roztworu KMnO_4 . Nadmanganian powoduje powstanie zabarwienia brązowego włókien, będącego produktem reakcji nadmanganianu z żywicznanami. Następnie próbka jest wygotowywana w wodzie i zadawana odczynnikami Herzberga. W efekcie pojawiają się żółte drobinki kleju kalafoniowego widoczne pod mikroskopem (fot. 3). Reakcja nie sprawdza się, niestety, w obecności ście-

¹³ *Cassell's Cyclopaedia of Photography*, red. E. Jones, London–New York–Toronto–Melbourne 1911, hasło: *Passe-partout*, s. 395–396.

ru drzewnego¹⁴. Jest to kolejny przykład metody, której ograniczeniem jest obecność ścieru. Zastosowanie tej reakcji wymaga dużego doświadczenia badawczego. Nadmanganian potasu wykazuje powinowactwo do włókien celulozowych. Zadana odczynnikiem próbka bibuły filtracyjnej, pomimo że nie ma kleju, również zabarwia się na brązowo. Następuje wtedy również odbarwienie roztworu. Nadmanganian reaguje także z białkami, a produkt reakcji przybiera kolor brązowy. Posługując się reakcją z nadmanganianem, bardzo ważna jest także znajomość technologii papieru. W papiernictwie stosowano kleje żywiczne o różnym stopniu zmydlenia żywicy. Na przykład kleje w postaci mydeł żywicznych (zawierające 15–25% wolnej żywicy) składały się z cząstek o wielkości 4–6 μm , klej biały (zawierający 40–50% wolnej żywicy) – z cząstek wielkości 2–3 μm , a kleje dyspersyjne – 0,2–1,5 μm ¹⁵. Ponieważ w zalecanej przez Isenberga reakcji używa się odczynnika Herzberga, wybarwieniu ulegają obecne w próbce włókna, w tym bardzo drobna frakcja włókien nazywana „krylem”. Kryl powstaje w wyniku mielenia włókien. Są to małe i również bardzo drobne fragmenty ściany komórkowej włókien, częściowo podobne wielkością do cząsteczek żywicy. Kryl przyczepia się do cząsteczek żywicy w procesie zaklejania.

Wyżej opisana reakcja nie sprawdza się w przypadku papierów drzewnych. Włókna ścieru w próbce obserwowanej pod mikroskopem barwią się na kolor żółty, barwi się również bardzo drobna jego frakcja nazywana „mączką”¹⁶.

Interesującą metodę wykrywania kleju żywicznego w wytworach papierniczych zaprezentowali badacze słoweńscy. Zaproponowali oni metodę analityczną wykrywania kwasu abietynowego i dehydroabietynowego – głównych składników kalafonii. Metoda polega na ekstrakcji próbki w acetonitrylu i analizie ekstraktu przy użyciu chromatografii cieczowej ze spektrometrią masową. Autorzy zwrócili jednak uwagę na ograniczenia tej metody w badaniach papierów drzewnych¹⁷ ze względu na obecność żywic w ścierze.

¹⁴ I. H. Isenberg, *Pulp and Paper Microscopy*, Appleton 1967, s. 277–278.

¹⁵ K. Przybysz, op. cit., s. 113.

¹⁶ P. Wandelt, *Technologia celulozy i papieru*. Cz. 1. *Technologia mas włóknistych*, Warszawa 1996, s. 229.

¹⁷ D. P. Mencigar, T. Trafela, M. Mozetič, D. Kočar, J. Kolar, M. Strlič, *Determination of Rosin Acids in Paper*, [w:] *Durability of Paper and Writing*, 2nd International Symposium and Workshops, Ljubljana, Slovenia, July 7–9 2008, Book of Abstracts, s. 82–83.

W badaniach papierów stosuje się także technikę FT-IR. Dodatkowe wyposażenie sprzętu badawczego (FTIR) może stanowić bardzo przydatna przystawka ATR, która umożliwia wykonanie badania nieniszczącego¹⁸.

Technical Association for Pulp and Paper Industry zaleca stosowanie trzech rodzajów testów. Oprócz testu Raspaila i Libermanna-Storcha proponuje zastosowanie testu Halpen-Hicks. Test polega na otrzymaniu ekstraktu próbki papieru (roztwór fenolu w czterochlorku węgla) i na kontakcie ekstraktu z parami Br_2 w czterochlorku węgla. W wyniku obecności kalafonii pojawia się kolor zielony, szybko zmieniający się w niebieski, następnie fioletowy, później zmienia się na purpurowy, a na koniec na kolor ciemnego indygo¹⁹.

Oprócz możliwych do wykonania reakcji chemicznych na niewielkich próbkach lub możliwości zastosowania metod instrumentalnych pomocne są obserwacje podstawowych właściwości papieru. Należy do nich m.in. zwiększona hydrofobowość papieru. Papiery zaklejone klejem kalafoniovym są znacznie mniej nasiąkliwe dla wody w porównaniu do papierów przeklejonych żelatyną. Obserwacji tego zjawiska można dokonać, wykonując najprostszy test kroplowy. Papiery o dużym stopniu przeklejenia klejem kalafoniovym bardzo wolno wchłaniają wodę.

Cenne może okazać się uzyskanie informacji o składzie pierwiastkowym papieru (w szczególności o obecności glinu) oraz obecności innych składników pomocniczych. Zagadnienie to omówiono w dalszej części tekstu.

Dodatkowe składniki papieru

Glin jest jednym z ważniejszych, wykrywanych pierwiastków w papierach zaklejonych klejem żywicznym. Pochodzi on od alunu glinowo-potasowego, siarczanu glinu – soli używanych zamiennie w tej technologii zaklejania. Nie jest on jednak pierwiastkiem charakterystycznym, którego obecność za-

¹⁸ S. Manente, A. Micheluz, R. Ganzerla, G. Ravagnan, A. Gambaro, *Chemical and biological characterization of paper: A case study using a proposed methodological approach*, „International Biodeterioration & Biodegradation”, t. 74, 2012, nr 10, s. 102.

¹⁹ *Rosin in Paper and Paperboard*, TAPPI T 408 cm-97.

wsze należy wiązać z użyciem kleju żywicznego. Istniały pewne wyjątki, np. technologie zaklejania papieru przy użyciu chociażby mydła cynkowych²⁰. Obecność alunu lub siarczanu glinu można również stwierdzić w papierach zaklejonych żelatyną. Sole te dodawano do żelatyny w celu jej zagarbowania. Były one również używane do „zagruntowywania” papierów przed ich zdobieniem ręcznym metodą tzw. marmoryzacji. Używano ich również jako środków konserwujących do klejów introligatorskich²¹, w tym do przyklejania fotografii na tekturowe podkłady²². Papiery marmoryzowane chętnie były wykorzystywane do opraw fotografii ze względu na bardzo efektowny efekt zdobniczy. Oklejano nimi odwrocia opraw fotografii, chętnie stosowano je także na lico opraw – oklejano całe powierzchnie lub fragmenty passe-partout (często brzegi wyciętego okienka).

Siarczan glinowo-potasowy stosowano także w obróbce chemicznej fotografii. Wykorzystywano go na przykład jako substancję utwardzającą spoiwo fotograficzne – żelatynę (chroniącą powierzchnię fotografii przed zniszczeniami mechanicznymi), do usuwania zaplamień z żelatyny oraz jako tzw. hypoeliminator, czyli substancję usuwającą resztki szkodliwego utrwalacza w fotografii²³. Od tego, ile nieprzereagowanego alunu mogło pozostać w badanym podłożu fotograficznym, decydował m.in. technika i czas końcowego płukania fotografii.

Przyczyną obecności glinu w wytworach papierniczych mogą być również wypełniacze, które dodawano do masy papierniczej w celu m.in. zwiększenia białości wytworu papierniczego. W XIX wieku użycie wypełniaczy bardzo się upowszechniło. Przykładem powszechnie używanego rodzaju środka wypełniającego był kaolin²⁴, $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ ²⁵. Kaolin może być dodatkową przyczyną obecności glinu w papierze. Ponieważ papiery fotograficzne musiały być bardzo czyste pod wzglę-

²⁰ A. Watt, *The Art of Paper-Making*, New York–London 1907, s. 121.

²¹ T. Koziół, *Dodatki stosowane do klejów introligatorskich w XIX i XX w. przyczyną zakażenia książek i materiałów archiwalnych*, „Notes Konserwatorski”, nr 12, 2008, s. 146–154.

²² Cassell's *Cyclopaedia of Photography*, op. cit., hasło: *Mountants*, s. 364.

²³ E. J. Wall, *A Dictionary of Photography*, New York 1889, s. 9.

²⁴ J. Dunbar, *Notes on the Manufacture of Wood Pulp and Wood-Pulp Papers*, Leith 1894, s. 44.

²⁵ N. Eastaugh, V. Walsh, T. Chaplin, R. Siddall, *Pigment Compendium. A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*, Amsterdam [etc.] 2008, s. 214.

dem chemicznym, obecność wypełniaczy była w nich niepożądana. Nie oznacza to, że ich nie stosowano, fotografowie zwracali jednak uwagę na niepożądane skutki ich użycia w papierach przeznaczonych do celów fotograficznych.

W przeciwieństwie do powyższych obecność białych wypełniaczy była pożądana w papierach ozdobnych, które miały charakteryzować się znacznym stopniem jasności. Takie stosowano na oprawy ze względów estetycznych. Dla celów intrologatorskich stosowano także papiery powlekane mieszanką pigmentowo-klejową. Przykładem stosowanej bieli wchodzącej w skład mieszaniny powlekającej papiery był również kaolin²⁶.

Glin może pochodzić również od substancji barwnych używanych do podbarwiania papieru w celu zamaskowania jego szarożółtego odcienia. Przykładem może być użycie ultramaryny²⁷. Tego niebieskiego pigmentu można spodziewać się w białych papierach ozdobnych. Wykryć można go także w podłożach fotograficznych. Obecność ultramaryny w papierach fotograficznych krytykowano, gdyż wywierała ona szkodliwy wpływ na trwałość obrazu fotograficznego²⁸.

Innym składnikiem, który może wskazywać na obecność kleju żywicznego w papierze, jest obecność substancji, których celem była stabilizacja zawiesiny żywicy w masie papierniczej (jeszcze przed uformowaniem wstęgi papieru). Często stosowano do tego celu m.in. skrobię. Zidentyfikowana podczas badań mikroskopowych skrobia powinna być wykryta w próbce pobranej z „warstw” wewnętrznych papieru fotograficznego. Natomiast skrobia tworząca warstwy na powierzchni fotografii może pochodzić z dodatkowego przeklejenia powierzchni papieru lub może być spoiwem/nośnikiem obrazu fotograficznego w niektórych rodzajach papierów fotograficznych. Przyczyną obecności skrobi na powierzchni papierów jest także użycie klejów skrobiowych w intrologatorstwie.

Wykrywanie związków glinu w wytworach papierniczych przeprowadza się z wykorzystaniem różnych metod analitycznych na pobranych próbkach lub przy użyciu nowoczesnych sprzętów w badaniach nieinwazyjnych.

²⁶ E. Dawe, op. cit., s. 48.

²⁷ C. Hofmann, op. cit., s. 96.

²⁸ T. Sutton, *A Dictionary of Photography*, London 1858, hasło: *Ultramarine, artificial*, s. 397.

Wśród reakcji barwnych na mikropróbkach wykorzystuje się najczęściej reakcję z aluminonem lub alizaryną S. W reakcji aluminonu ($C_{22}H_{23}N_3O_9$) z glinem powstaje czerwone zabarwienie próbki papieru w wyniku powstania laku glinowego o intensywnym czerwonym kolorze (fot. 4). Reakcja jest często stosowana w badaniach konserwatorskich papierów. Jako przykład mogą posłużyć badania prowadzone w the British Museum²⁹ czy też w na zbiorach szwedzkich³⁰. O powszechnym zastosowaniu tego odczynnika może świadczyć jego bardzo proste użycie – do badań przygotowuje się roztwór wodny o stężeniu 0,1%, próbka papieru pod wpływem odczynnika przybiera zabarwienie czerwone po pewnym upływie czasu. Autor proponuje odczekać co najmniej kilka/kilkanaście minut w celu zaobserwowania efektu. Kiedy wykonuje się reakcję z aluminonem, zabarwienie pojawia się w wyniku obecności w nich związków glinu. W papierach zaklejonych klejem żywicznym zabarwienie jest widoczne na próbce oraz wokół niej. Jest to ważna obserwacja, świadcząca o ekstrahowaniu soli glinowych do roztworu. Konserwatorzy papieru, używając zabiegów mokrych, mogą usunąć pewną ilość soli glinu, które powodują kwasową hydrolizę celulozy. Sole te stały się podstawowym czynnikiem powstania zjawiska tzw. kwaśnego papieru. Rozpuszczalność siarczanu glinu jest bardzo duża – w 100 ml wody wynosi ona 100,2 g w 20°C oraz 373g w 100°C. Natomiast rozpuszczalność siarczanu glinowo-potasowego w temp. 20°C wynosi 11,3g, a przy 100°C jest określana jako nieskończona³¹.

Stosując aluminon, powinno się obserwować próbkę w nadmiarze odczynnika. Nie należy dopuszczać do jego odparowania, gdyż sama pozostałość odczynnika przybiera wtedy wygląd czerwony (fot. 5) i może wprowadzić w błąd obserwatora.

Zwraca się jednak uwagę na ograniczenia użycia aluminonu. Niektórzy analitycy podkreślają, że podobny efekt kolorystyczny (jak jony glinu)

²⁹ D. Thickett, L. R. Lee, *Selection of Materials for the Storage or Display of Museum Objects*, The British Museum Occasional Paper Number 111, London 2004, s. 23.

³⁰ J. Palm, P. Culihed, *Deteriorating Paper in Sweden. A Deterioration Survey of the Royal Library*, Gothenburg University Library, Uppsala University Library and the National Archives, Report No. 3, Stockholm 1988, s. 26.

³¹ W. Mizierski, *Tablice chemiczne*, Warszawa 2004, s. 99.

dają jony żelaza (Fe^{3+})³² oraz niektóre inne jony, np. miedzi (Cu^{2+})³³. Jony żelaza mogą występować jako zanieczyszczenie siarczanu glinu lub siarczanu glinowo-potasowego, są także składnikiem wody przemysłowej używanej w papiernictwie. W podłożach fotograficznych obecność żelaza była niebezpieczna, ponieważ w trakcie uczulania papierów azotanem srebra tworzyły się ciemne plamy na powierzchni papieru (azotanu żelaza). Testy prowadzone przez autora w laboratorium Zakładu Konserwacji Papieru i Skóry wykazały, że produktem reakcji związków żelaza z aluminonem są produkty koloru fioletowego. Odcień fioletu – bardziej ciepły lub bardziej chłodny – jest zależny od rodzaju związku żelaza. Wśród wielu różnych przetestowanych substancji czerwony produkt reakcji z aluminonem powstawał natomiast w reakcji z siarczanem miedzi. Jest on bardzo podobny do laku glinowego. Należy podkreślić, że w pracowniach fotograficznych używano bardzo dużej ilości substancji chemicznych do obróbki odbitek. Przykładowy wykaz związków zestawil W. E. Woodbury³⁴. Wśród nich znajduje się siarczan miedzi. Związku tego używano np. do tonowania niektórych odbitek fotograficznych bromowych³⁵. Przykładowe wyniki barwnych produktów reakcji aluminonu z wybranymi rodzajami związków chemicznych używanych w fotografii zilustrowano w artykule (fot. 6).

Oprócz aluminonu do wykrywania jonów glinu w papierach stosuje się reakcję z alizaryną S ($\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NaO}_7\text{S}$). W reakcji używa się alizaryny S, wodorotlenku sodu oraz kwasu octowego. Pozytywnym wynikiem reakcji jest pojawienie się fioletowego zabarwienia próbki³⁶ (fot. 7).

Jak wykazano w powyższym artykule, każdy z potencjalnie używanych odczynników do wykrywania kleju żywicznego w papierach ma ograniczenia w zastosowaniu. Jakże zatem można zaproponować skuteczne rozwiąza-

³² Z. Wojtczak, L. Huppenthal, A. Kościelecka, *Chemia ogólna i analityczna dla studentów biologii*, Toruń 1996, s. 203.

³³ R. A. Clark, G. L. Krueger, *Aluminon: Its Limited Application as a Reagent for the Detection of Aluminum Species*, „The Journal of Histochemistry and Cytochemistry”, t. 33, 1985, nr 7, s. 729–732; *Reagents and Reactions for Qualitative Inorganic Analysis*, Report 5, Analytical Chemistry Division. Commission on Analytical Reactions, b.m.w. 1963, s. 9.

³⁴ W. E. Woodbury, *The Encyclopaedic Dictionary of Photography*, New York 1896, s. 464.

³⁵ Cassel's Encyclopaedia of Photography, hasło: *Copper toning*, s. 143.

³⁶ S. Manente, A. Micheluz, R. Ganzerla, G. Ravagnan, A. Gambaro, op. cit., s. 101.

nie? Rozwiązaniem może być zastosowanie kilku testów dla potwierdzenia obecności kleju kałafoniowego. Na przykład badacze australijscy – L. Brandis oraz J. Lyall zastosowali reakcję z alizaryną S, test Libermann-Storcha oraz Raspaila³⁷.

Ograniczeniem w badaniach zawsze będzie wielkość próbek papieru, jakie można pobrać z podłoża zabytkowej fotografii lub oprawy. Próbkę powinny być pobierane z papierowego podłoża fotograficznego jak najdalej od warstwy wierzchniej, w której skoncentrowane mogą być związki chemiczne, fałszujące wyniki badań. Bardzo ważna jest również znajomość technik fotograficznych, w tym licznie stosowanych receptur w atelier fotograficznych.

Podjęta przez autora tematyka należy do obszernych zagadnień identyfikacji klejów żywicznych w papierowych podłożach fotograficznych i oprawach. W dokonanym przeglądzie uwzględniono najczęściej stosowane metody identyfikacji kleju. Ich zastosowanie wymaga użycia wielu prób wstępnych, głównie ze względu na pojawianie się zmian barwnych, które są poddawane subiektywnej ocenie obserwatora. Ponadto stwierdza się, że ze względu na ograniczenia stosowanych reakcji istnieje potrzeba dalszego rozwijania istniejących metod badawczych.

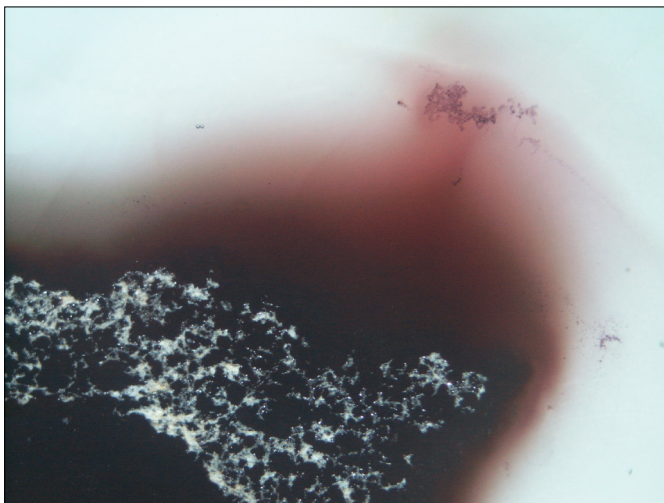
Summary

Determination of the rosin size in ancient paper photographic supports and passe-partouts

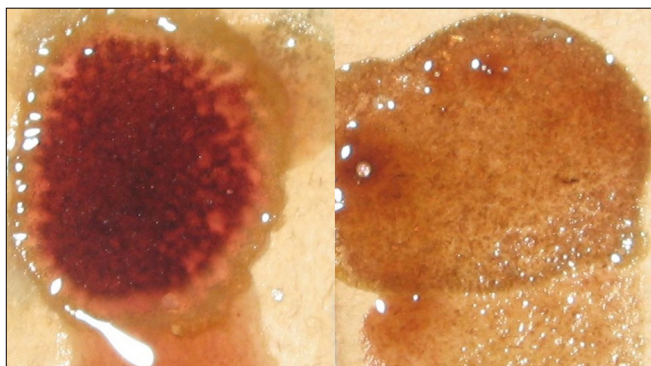
In 1807 Moritz Friedrich Illig published a new method of paper sizing. He used the rosin size for so called “internal sizing”, which was a great revolution in papermaking. This new method has been using to sizing writing, printing, artistic, and also photographic papers. It's very important for conservators to recognize a kind of substance used for paper sizing when state of preservation is described or planned conservation wet treatments, for example. Author focused on different method of determination of the rosin size in paper samples derived from photographic supports and passe-partouts, such as: Raspail, Libermann-Storch,

³⁷ L. Brandis, J. Lyall, *Properties of Paper in Naturally Aged Books*, „Restaurator”, t. 18, 1997, nr 3, s. 124.

potassium permanganate and Herzberg reagent, Halpen-Hicks. There is an important difference in effectiveness of determination of the rosin in paper products of different quality, and having various chemical composition. Some factors, such as lignin content and remains of some substances after chemical processing of photographs limit application of some chemical tests on paper samples. Not only tests for rosin presence are important in samples investigation, but also tests with aluminon, alizarin red S, and observation of some paper properties. They are very helpful. Author discussed their possibilities and applications of use for photographic supports and passe-partouts.



Fot. 1. Reakcja Libermanna-Storcha przeprowadzona na próbce papieru zaklejonego klejem żywicznym. Polega ona na ogrzaniu próbki papieru z niewielką ilością bezwodnika kwasu octowego, a następnie zadaniu próbki kwasem siarkowym. W obecności kleju żywicznego tworzy się zabarwienie fioletowe. Na zdjęciu zaprezentowano próbkę z dużą zawartością kalafonii (mikroskop stereoskopowy, powiększenie 15x; fot. T. Kozielec)



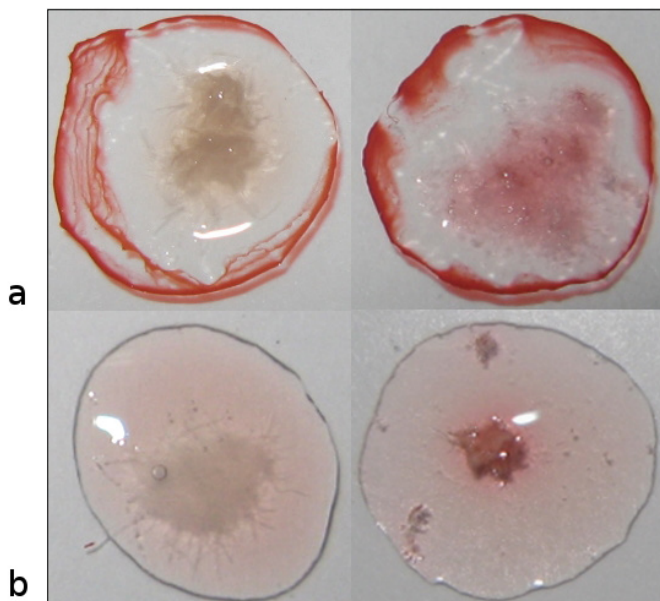
Fot. 2. Reakcja Raspaila przeprowadzona na próbce papieru zaklejonego klejem żywicznym. Polega ona na zwilżeniu próbki stężonym roztworem cukru, usunięciu nadmiaru roztworu bibułą i zadaniu próbki kroplą stężonego kwasu siarkowego. W wyniku reakcji kwasu i cukru z klejem żywicznym tworzy się zabarwienie malinowoczerwone (próbka po lewej stronie; zdjęcie makro). Po stronie prawej przedstawiono dla porównania próbkę papieru z samym kwasem (zdjęcie makro; fot. T. Kozielec)



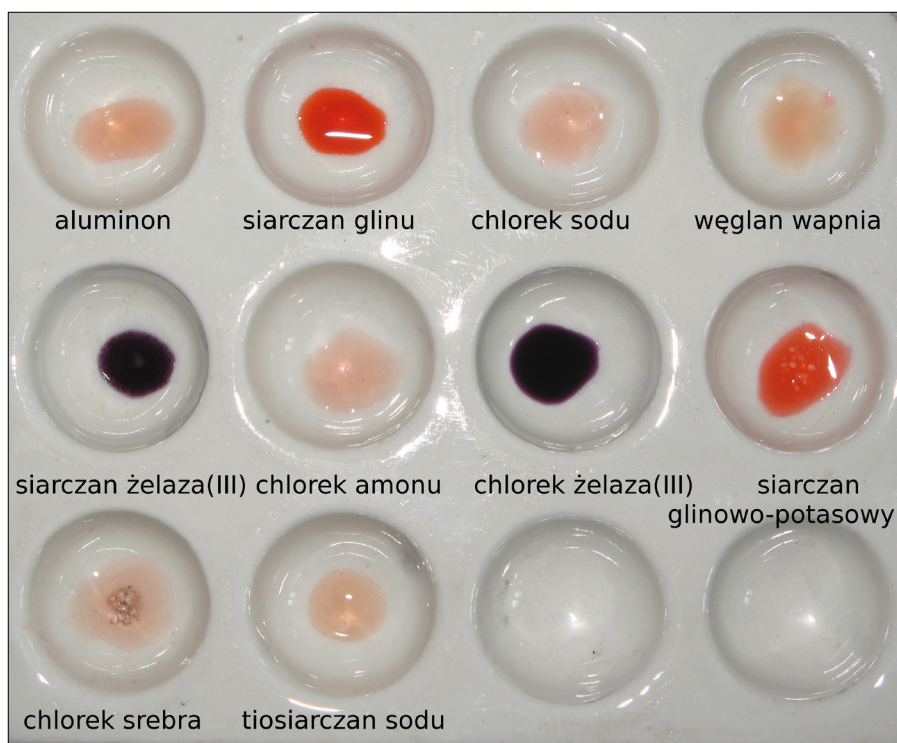
Fot. 3. Włókna papieru z widocznymi drobinkami kleju żywicznego oraz drobnej frakcji włókien (tzw. krylu) po wybarwieniu roztworem nadmanganianu potasu, wygotowaniu w wodzie i wybarwieniu odczynnikiem Herzberga (mikroskop biologiczny, światło przechodzące, powiększenie 400x; fot. T. Kozielec)



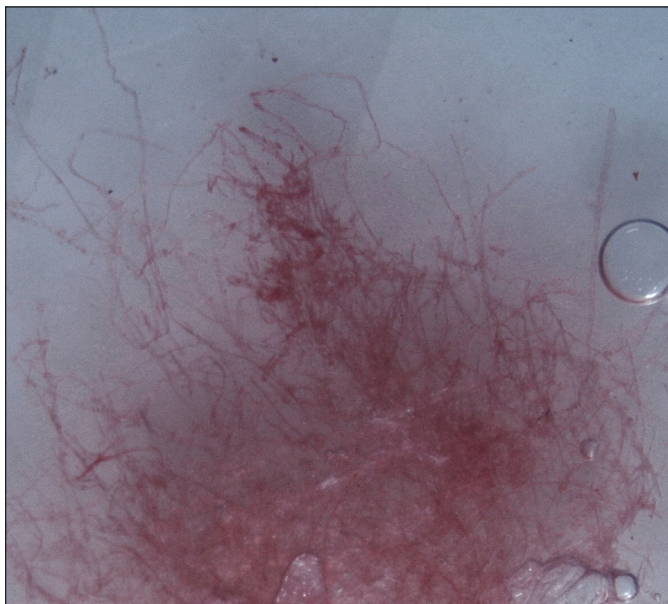
Fot. 4. Czerwony lak glinowy, powstały w reakcji siarczanu glinu z aluminonem (makrofotografia; fot. T. Kozielec)



Fot. 5. a. Próbkki papieru zadane aluminonem przez dłuższy czas w momencie stopniowego odparowywania odczynnika. Widoczne jest osadzanie się czerwonego odczynnika na brzegach próbek – zawierającej sole glinu i wybarwionej na czerwono (po prawej stronie) i niezawierającej soli glinu, więc niewybarwiającej się pod wpływem aluminonu (po lewej stronie); **b.** Próbkki papieru zadane aluminonem po upływie kilku minut, bez oznak odparowywania. Widoczne jest zabarwienie próbki zawierającej sole glinu na czerwono (po prawej stronie) oraz brak zabarwienia próbki niezawierającej soli glinu (po lewej stronie) (makrofotografia; fot. T. Koziulec).



Fot. 6. Barwne produkty reakcji pomiędzy aluminonem a wybranymi substancjami chemicznymi stosowanymi w fotografii. Charakterystyczne zabarwienie czerwone widoczne jest jedynie w reakcji z solami glinu (makrofotografia; fot. T. Kozielec).



Fot. 7. Reakcja z Alizaryną S przeprowadzona na próbce papieru zaklejonego klejem żywicznym. Widoczne jest czerwono-fioletowe zabarwienie świadczące o obecności glinu w próbce (mikroskop stereoskopowy, powiększenie 15x; fot. T. Kozielec)